

® BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Siemens AG, 80333 München, DE

(71) Anmelder:

[®] Offenlegungsschrift

_® DE 198 36 132 A 1

(2) Aktenzeichen: 198 36 132.7
 (2) Anmeldetag: 10. 8. 1998

(43) Offenlegungstag: 24. 2. 2000

(5) Int. Cl.⁷: H 01 M 8/12

② Erfinder:

Ivers-Tiffee, Ellen, Dr., 81245 München, DE; Lohwasser, Werner, 81827 München, DE; Wersing, Wolfram, 85551 Kirchheim, DE

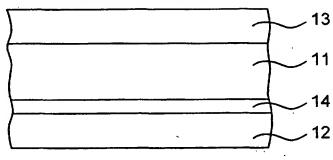
66 Entgegenhaltungen:

DE 43 14 323 C2 EP 07 26 609 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (SOFC) für einen weiten Betriebstemperaturbereich
- Fig. 18 wird eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) (1) mit einer hohen Langzeitstabilität angegeben, die bei einer niedrigen Betriebstemperatur und in einem weiten Temperaturbereich mit einem hohen Wirkungsgrad betrieben werden kann. Zwischen einer Kathodenschicht (12), die aus einem mischleitenden Material besteht, und einer Elektrolytschicht (11), die beispielsweise aus einem mit Yttrium voll stabilisiertem Zirkoniumoxid besteht, ist in der Brennstoffzelle (1) eine Zwischenschicht (14) angeordnet, die ein mit Gadolinium und/oder Scandium dotiertes Ceroxid aufweist.





55

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).

In einer Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) wird eine Redoxreaktion eines gasförmigen Brennstoffs mit Sauerstoff elektrochemisch durchgeführt. Dabei wird unter Freisetzung von elektrischem Strom und einer Reaktionswärme Wasser gebildet. Die Redoxreaktion findet in der Nähe eines beidseitig mit Elektroden versehenen Festelektrolyten statt. Ein Brennstoffmolekül wird durch eine Abgabe von Elektronen oxidiert und der Sauerstoff durch eine Aufnahme von Elektronen reduziert. Der Festelektrolyt trennt den Brennstoff und den Sauerstoff. Er verhindert eine elektrischen Kurzschluß und sorgt durch eine 15 hohe Leitfähigkeit für ein Ion und gleichzeitig eine niedrige Leitfähigkeit für ein Elektron für einen Stoffausgleich.

Eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, die beispielsweise einen Mehrschichtaufbau aufweist, wird bei einer Betriebstemperatur von bis zu 1100°C eingesetzt. 20 Durch die hohe Betriebstemperatur kann es an einer Grenzfläche der Brennstoffzelle, wie die zwischen einer Anodenschicht und einer Elektrolytschicht, zu einem chemischen und/oder physikalischen Prozeß kommen. Dieser Prozeß kann eine Langzeitstabilität der Brennstoffzelle gefährden. 25 Durch eine Interdiffusion zwischen einzelnen Schichten der Brennstoffzelle verändert sich beispielsweise eine chemische Zusammensetzung einer Schicht und dadurch auch eine Eigenschaft der Schicht.

Um die Langzeitstabilität einer Brennstoffzelle zu verbes- 30 sern, werden Brennstoffzellen entwickelt, die bei einer möglichst niedrigen Betriebstemperatur eingesetzt werden können.

Eine derartige Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle geht aus DE 43 14 323 C2 hervor. Die Brennstoff- 35 zelle weist einen Mehrschichtaufbau auf. Sie besitzt eine Elektrolytschicht, die beispielsweise aus voll stabilisiertem, mit Yttrium dotierten Zirkoniumoxid (YSZ) besteht. Die Elektrolytschicht befindet sich zwischen einer Anoden- und einer - Kathodenschicht. Die Kathodenschicht besteht aus ei- 40 nem Mischoxid mit einer chemischen Zusammensetzung ABO3. Dabei ist A aus Lanthan, Strontium und Calzium ausgewählt. B kann Mangan, Kobalt oder Nickel sein. Zwischen der Elektrolytschicht und der Kathodenschicht ist eine Zwischenschicht angeordnet. Diese Zwischenschicht ist 45 ausgewählt aus einer 1 bis 3 µm dicken Schicht aus einem elektronen- und ionenleitenden Kathodenmaterial. Mit Hilfe dieser Zwischenschichten wird eine effektive, elektrochemisch aktive Grenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und den angrenzenden Kathodenschicht vergrößert. Die beschriebene Brennstoffzelle wird beispielsweise bei 900°C eingesetzt. Bei dieser Temperatur kann die Brennstoffzelle mit einer ausreichenden Ionenleitfähigkeit, mit einem hinreichend niedrigen inneren Verlust und daher mit einem hohem Wirkungsgrad betrieben werden.

Für eine gute Arbeitsweise einer Brennstoffzelle ist nicht nur eine möglichst niedrige Betriebstemperatur vorteilhaft. Sie sollte auch in einem möglichst großen Temperaturintervall mit einem hohen Wirkungsgrad eingesetzt werden können. Diese Forderung ergibt sich daraus, daß für eine Wärmeabfuhr in der Brennstoffzelle ein Temperaturunterschied von 100 K-200 K zwischen Gasein- und Gasauslaß erfor-

Die Forderung nach einer möglichst niedrigen Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle verknüpft mit einem möglichst großen nutzbaren Temperaturintervall wird vom angegebenen Stand der Technik nicht zufriedenstellend erfüllt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Hoch-

temperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle anzugeben, die bei einer niedrigen Betriebstemperatur und in einem weiten Temperaturbereich mit einem hohen Wirkungsgrad betriehen werden kann.

Zur Lösung der Aufgabe wird eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) angegeben, mit einer Elektrolytschicht, einer Kathodenschicht, die ein elektronen- und ionenleitendes Material aufweist, und einer zwischen der Elektrolytschicht und der Kathodenschicht angeordneten Zwischenschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein Ceroxid aufweist, das zumindest einen aus der Gruppe Gadolinium und/oder Scandium ausgewählten Stoff aufweist.

Der grundlegende Gedanke der Erfindung besteht darin, einen Grenzflächenwiderstand zwischen der Kathodenschicht und der Elektrolytschicht abzusenken. Bei einer Betriebstemperatur unter 700°C liefert dieser Widerstand einen entscheidenden Verlustbeitrag in einer herkömmlichen Brennstoffzelle, deren Elektrolytschicht beispielsweise YSZ umfaßt.

Der Grenzflächenwiderstand wird dadurch gesenkt, daß die Kathodenschicht ein mischleitendes Material aufweist. Dieses Material ist sowohl elektronen- als auch ionenleitend. Durch das mischleitende Material wird eine effektive elektrochemisch aktive Grenzsläche zwischen Elektrolytund Kathodenschicht erhöht. Die Kathodenschicht ist beispielsweise zwischen 50 und 200 µm dick.

An der Grenzfläche zwischen einer mischleitenden Kathode und einem YSZ-Elektrolyten kann sich eine isolierende bzw. schlecht leitende Phase bilden. Eine derartige Phase ist beispielsweise die Pyrochlorphase La₂Zr₂O₇. Eine damit vergleichbare Phase tritt an der Grenzfläche zwischen einer mischleitenden Kathode und einem Ceroxid, das mit Gadolinium dotiert ist (GCO-Elektrolyt), nicht auf. Ein entsprechender Effekt wird auch mit einem Ceroxid erreicht, das zusätzlich oder alleine mit Scandium dotiert ist. Zu einer Senkung des Grenzflächenwiderstands wird deshalb zwischen einer YSZ-Schicht und der Kathodenschicht eine dünne Zwischenschicht mit einem Ceroxid angeordnet, das mit Gadolinium und/oder Scandium dotiert ist. Um die Verlustleistung möglichst gering zu halten, die durch die Zwischenschicht hervorgerufen wird, ist diese Schicht möglichst dünn. Die Zwischenschicht weist beispielsweise eine Dicke von weniger als 20 µm auf.

Die Kathodenschicht weist insbesondere ein elektronenund ionenleitendes Material einer chemischen Zusammensetzung ABO3 auf, wobei A ein zweifach positiv geladenes Ion eines Elements und B ein dreifach positiv geladen Ion eines Elements ist. Dieses Material zählt zur Gruppe der Perowskite, wobei A und B jeweils von mehreren Elementen gebildet werden kann.

In einer besonderen Ausgestaltung verfügt die Brennstoffzelle über eine Kathodenschicht mit einem elektronenund ionenleitenden Material einer chemischen Zusammensetzung $La_xA_{1-x}B_yCo_{1-y}O_3$, wobei x einen Wert aus einem Bereich von 0,4 bis 0,95 und y einen Wert aus einem Bereich von 0,0 bis 1,0 einnimmt. Ein angegebener Wert ist dabei im entsprechenden Bereich enthalten. A ist zumindest ein aus der Gruppe Barium, Kalzium und/oder Strontium und B zumindest ein aus der Gruppe Chrom, Eisen und/oder Mangan ausgewählter Stoff.

Insbesondere ist das Material mit der Zusammensetzung La_{0,8}Ca_{0,2}Fe_{0,7}Co_{0,3}O₃ hervorzuheben. Bei Verwendung dieses Materials ist der angesprochene Grenzwiderstand bei 650°C etwa so hoch wie der einer Standard-LSM-Kathode (La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃) bei 900°C.

Als Material der Kathode ist auch ein anderes mischleitendes Material denkbar, beispielsweise ein perowskitarti-

4

ges Mischoxid mit der allgemeinen Zusammensetzung ABO3.

Die Brennstoffzelle verfügt insbesondere über eine Elektrolytschicht, die ein Zirkoniumoxid aufweist.

In einer besonderen Ausgestaltung weist die Elektrolytschicht zumindest einen aus der Gruppe Yttrium und/oder Scandium ausgewählten Stoff auf. Das Zirkoniumoxid ist vornehmlich mit Yttrium voll stabilisiert (YSZ). Eine geeignete Dicke der Elektrolytschicht beträgt z. B. 100 bis 150 µm. Allgemein wird jedoch angestrebt, die Elektrolytschicht so dünn wie möglich zu gestalten, um eine daran abfallende Spannung und damit eine Verlustleistung so gering wie möglich zu halten. Ein teilstabilisiertes Zirkoniumoxid zeichnet sich durch eine schlechtere Ionenleitfähigkeit aus als das voll stabilisierte Zirkoniumoxid. Dafür kann aber eine sehr dünne Schicht von bis zu 10 µm herab realisiert werden. Anstelle von Yttrium kann zur Stabilisierung des Zirkoniumoxid tur und vorse von elektrischt.

Prinzipiell ist neben dem yttrium- bzw. scandiumdotierten Zirkonoxid auch ein anderes, sehr gut ionenleitende Material geeignet, dessen Elektronenleitung vernachlässigbar ist. Darüber hinaus sollte das Material bei einer entsprechenden Betriebsbedingung der Brennstoffzelle, beispielsweise bei 900°C und 15 Bar Druck, sowohl einer reduzierenden als auch einer oxidierenden Atmosphäre gegenüber stabil sein. Eine weitere Anforderung ist eine mechanische Stabilität, die zumindest in einem Verbund mit einer Elektrodenschicht gefordert ist.

In einer besonderen Ausgestaltung weist die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle einen Mehrschichtaufbau auf. Die Brennstoffzelle verfügt dabei über mindestens einem Stapel, bei dem eine erste bipolare Platte, eine erste Gastransportschicht für einen Brennstoff, eine Anodenschicht, eine Elektrolytschicht, eine Kathodenschicht, eine zweite Gastransportschicht für Sauerstoff und eine zweite bipolare Platte übereinander angeordnet sind. Mehrere solcher Stapel sind zur Erhöhung einer Betriebsspannung in Reihe geschaltet.

Dies gelingt einfach durch ein Übereinanderanordnen der 40 Stapel. Benachbarte Stapel stehen beispielsweise über eine gemeinsame bipolare Platte miteinander in Kontakt.

Um einen ausreichenden Gasdurchfluß in einer Gastransportschicht zu ermöglichen, ist diese entsprechend porös gestaltet und/oder weist zumindest einen Gaskanal auf. Für 45 eine Brennstoffzelle, die aus einem einzigen Stapel besteht, genügt es, wenn eine Gastransportschicht für eine Betriebsbedingung der Brennstoffzelle geeignet ist. Bei mehreren übereinander angeordneten Stapeln ist jedoch zusätzlich eine elektronische Leitfähigkeit erforderlich. Zudem kann eine Gastransportschicht ionenleitend sein. Eine Gastransportschicht besteht vorzugsweise aus dem gleichen Material wie die benachbarte Elektrodenschicht.

Eine bipolare Platte, auch ICM (= Inter Connection Material) genannt, trennt die Gastransportschichten gasdicht voneinander und gewährleisten durch eine elektronische Leitung die elektrische Verschaltung der Stapel. Eine bipolare Platte weist insbesondere ein keramisches Material auf. Eine keramische bipolare Platte ist möglichst dünn und kann mit einer benachbarten Gastransportschicht zur Erhöhung 60 einer Stabilität zu einem Verbundkörper verbunden sein.

Insbesondere weist eine bipolare Platte ein Metall auf. Die Platte kann als metallische Platte ausgebildet sein. Möglich ist es auch, einen Gaskanal in einer metallischen und/oder keramischen bipolaren Platte zu integrieren. Somit übernimmt die Platte eine Aufgabe einer Gastransportschicht.

Die Anzahl der Stapel ist beliebig, die in einer Brennstoff-

zelle übereinander angeordnet sind. Sie kann jedoch so eingestellt sein, daß entweder ein maximaler Wirkungsgrad, eine maximale Leistung oder eine gute mechanische Eigenschaft und Langzeitstabilität der Brennstoffzelle erhalten wird

Eine beschriebene Brennstoffzelle kann neben der Zwischenschicht zwischen Kathoden- und Elektrolytschicht nindestens eine weitere Zwischenschicht aufweisen. Beispielsweise kann eine Zwischenschicht zwischen Anodenschicht und Elektrolytschicht durch Erhöhung der effektiven elektrochemisch aktiven Grenzfläche den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle erhöhen. Eine derartige Zwischenschicht besteht beispielsweise aus mit Titan oder Niob dotiertem Zirkoniumoxid oder aus mit Niob oder Gadolinium dotiertem Ceroxid.

Mit Hilfe der Erfindung wird eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle bereitgestellt, die zur Gewinnung von elektrischem Strom bei einer relativ niedrigen Temperatur und vor-allem aber in einem weiten Temperaturbereich von 650°C-950°C betrieben werden kann.

Ein Vorreil einer niedrigen Betriebstemperatur liegt darin, daß kostengünstiges Material für eine bipolare Platte verwendet werden kann. Insbesondere weist eine bipolare Platte ein Metall in Form eines Edelstahls auf.

Bei niedrigen Betriebstemperaturen ist es darüber hinaus möglich, ein kostengünstiges Material in einer Anordnung einzusetzen, die eine Brennstoffzelle enthält. Es reicht aus, wenn das Material der Anordnung bis zu einer niedrigeren Temperatur thermisch stabil ist als es bei Verwendung einer herkömmlichen Brennstoffzelle nötig wäre.

Die niedrigere Betriebstemperatur hat zudem einen großen Einfluß auf die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle. Beispielsweise wird eine Interdiffusion von Materie zwischen einer bipolaren Platte und einer angrenzenden Elektrodenschicht deutlich zurückgedrängt wird. Eine unerwünschte Reaktion wie die Bildung von Chromoxid, das während des Betriebs verdampfen kann, wird vermieden.

Die Anodenschicht einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle besteht beispielsweise aus einem Cermet (= Ceramic Metal) aus Nickel und YSZ. Die Dicke dieser Schicht liegt beispielsweise zwischen 50 und 200 µm. In einer solchen Anodenschicht und vor allem an einer Grenzfläche zwischen der Elektrolyt- und der Anodenschicht ist eine Anzahl von Tripelpunkten für die Effektivität einer elektrochemischen Umsetzung von Bedeutung. Ein Tripelpunkt ist ein Ort, an dem ein Gasvolumen in Kontakt mit einem Bereich elektronischer und einem Bereich ionischer Leitung tritt. Ein Tripelpunkt befindet sich daher stets an einer (auch inneren) Oberfläche des Cermets und dort an der Grenzfläche zwischen der Keramik und dem Metall. Ein Rekristallisationsprozeß kann bei thermischer Belastung der Cermets zur Vergrößerung keramischer und metallischer Körner und damit zur einer Verringerung der Anzahl der Tripelpunkte führen. Durch die relativ geringe Betriebstemperatur der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle nimmt die Anzahl der Tripelpunkte langsamer oder überhaupt nicht ab. Ebenso wird die Interdiffusion zwischen der Kathodenschicht und Elektrolytschicht deutlich eingeschränkt. Die Elektrolytschicht und dessen Grenzflächen bleiben erhalten. Dadurch ergibt sich eine deutlich erhöhte Langzeitstabilität der Brennstoff-

Anhand mehrerer Ausführungsbeispiele und der dazugehörigen Figuren wird im folgenden eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle vorgestellt. Die Figuren stellen keine maßstabsgetreuen Abbildungen der bezeichneten Gegenstände dar.

Fig. 1 zeigt eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle in einem schematischen Querschnitt.

15

55

6

Fig. 2 zeigt in einem schematischen Querschnitt einen Ausschnitt einer Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, die aus mindestens einem Stapel besteht.

Die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle 1 nach Fig. 1 weist einen planaren Mehrschichtaufbau auf. Die Brennstoffzelle 1 verfügt über eine Elektrolytschicht 11, eine Kathodenschicht 12, eine Anodenschicht 13 und eine zwischen der Elektrolytschicht 11 und Kathodenschicht 12 angeordneten Zwischenschicht 14.

Die Elektrolytschicht 11 besteht aus voll stabilisiertem 10 Zirkoniumoxid (YSZ). Die Elektrolytschicht 11 ist 100 μm dick.

Die Kathodenschicht 12 ist etwa 50 μm dick und besteht aus einem elektronen- und ionenleitenden Material mit der chemischen Zusammensetzung La_{0,8}Ca_{0,2}Fe_{0,7}Co_{0,3}O₃.

Die im Vergleich zur Kathodenschicht 12 dünne Zwischenschicht 14 besteht aus mit Gadolinium dotiertem Ceroxid. Die Schichtdicke beträgt 10 µm.

Als Material für die Anodenschicht 13 dient ein Cermet aus Nickel und YSZ. Die Dicke der Anodenschicht 13 liegt 20 wie im Fall der Kathodenschicht 12 bei 50 µm.

In Fig. 2 ist ein Ausschnitt einer Brennstoffzelle 1 zu sehen, die aus mindestens einem Stapel 2 besteht. Neben einem bereits beschriebenen Verbund aus einer Anodenschicht 13, einer Elektrolytschicht 11, einer Zwischenschicht 14 und einer Kathodenschicht 12 weist ein einzelner Stapel 2 der Brennstoffzelle 1 noch eine Gastransportschicht 15 für den Brennstoff und eine Gastransportschicht 16 für den Sauerstoff 16 auf. Die Gastransportschichten 15 und 16 sind aus dem gleichen Material wie die jeweils benachbarte 30 Anodenschicht 13 und Kathodenschicht 12.

Den Abschluß eines einzelnen Stapels 2 der Brennstoffzelle 1 bzw. die Verbindung zu einem benachbarten Stapel 21 und 22 bildet eine bipolare Platte 191 bzw. 192. Die bipolaren Platten 191 und 192 sind als metallische Platten ausgebildet. Sie bestehen aus einem Edelstahl.

Über der bipolaren Platte 191 bzw. 192 wird ein nächster Stapel 21 und 22 der Brennstoffzelle 1 aufgebaut, wobei die Anoden- und Kathodenschichten so angeordnet sind, daß eine Reihenverschaltung der einzelnen Stapel erreicht wird. 40 Eine bipolare Platte grenzt daher sowohl an eine Gastransportschicht 15, die ein Brennstoffgas führt, als auch an eine Gastransportschicht 16, die von Luft durchströmt ist.

Weitere Ausführungsformen ergeben sich durch die Kombination der oben genannten Merkmale mit den Merkmalen einer Brennstoffzelle, die in der Druckschrift DE 43 14 323 C2 angegeben sind.

So unterscheidet sich beispielsweise eine weitere Ausführungsform vom beschriebenen Ausführungsbeispiel dadurch, daß zwischen der Elektrolytschicht 11 und der Anodenschicht 13 eine Zwischenschicht angeordnet ist, die aus einem mit Niob dotiertem Zirkoniumoxid besteht.

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) (1), mit

- einer Elektrolytschicht (11),

- einer Kathodenschicht (12), die ein elektronenund ionenleitendes Material aufweist, und

- einer zwischen der Elektrolytschicht (11) und der Kathodenschicht (12) angeordneten Zwischenschicht (14), dadurch gekennzeichnet, daß

die Zwischenschicht (14) ein Ceroxid aufweist,
 das zumindest einen aus der Gruppe Gadolinium 65
 und/oder Scandium ausgewählten Stoff aufweist.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, mit einem elektronen- und ionenleitenden Material einer chemischen

Zusammensetzung ABO3, wobei

- A ein zweifach positiv geladenes Ion eines Elements und
- B ein dreifach positiv geladen Ion eines Elements ist.
- 3. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, mit einem elektronen- und ionenleitenden Material der chemischen Zusammensetzung $La_xA_{1-x}B_yCo_{1-y}O_3$, wobei
 - x einen Wert aus einem Bereich von 0,4 bis 0,95 und
 - y einen Wert aus einem Bereich von 0,0 bis 1,0 einnimmt,
 - A zumindest ein aus der Gruppe Barium, Kalzium und/oder Strontium und
 - B zumindest ein aus der Gruppe Chrom, Eisen und/oder Mangan ausgewählter Stoff ist.
- 4. Brennstoffzelle nach Anspruch 3, mit einem elektronen- und ionenleitenden Material der chemischen Zusammensetzung La_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.7}Co_{0.3}O₃.
- 5. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Elektrolytschicht (11) ein Zirkoniumoxid aufweist.
- 6. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Elektrolytschicht (11) zumindest einen aus der Gruppe Yttrium und/oder Scandium ausgewählten Stoff aufweist.
- 7. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, mit mindestens einem Stapel (2), bei dem
 - eine erste bipolare Platte (191),
 - eine erste Gastransportschicht (15) für einen Brennstoff,
 - eine Anodenschicht (13),
 - eine Elektrolytschicht (11), eine Kathodenschicht (12),
 - eine zweite Gastransportschicht (16) für Sauerstoff und
 - eine zweite bipolare Platte (192) übereinander angeordnet sind.
- 8. Brennstoffzelle nach Anspruch 7, wobei eine bipolare Platte (191, 192) ein keramisches Material aufweist.
- 9. Brennstoffzelle nach Anspruch 7 oder 8, wobei eine bipolare Platte (191, 192) ein Metall aufweist.
- 10. Brennstoffzelle nach Anspruch 9, wobei ein Metall ein Edelstahl ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

BNSDOCID <DE__19836132A1_I_>

Nummer: Int. CI.⁷: Offenlegungstag: DE 198 36 132 A1 H 01 M 8/12 24. Februar 2000

